# 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

方の427-726 Foxogama, et al. Decemb + 21,2000

McDermott. Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2000年 3月16日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-073836

松下電器産業株式会社

2000年12月 8日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



川耕



### 特2000-073836

【書類名】. ' · · 特許願

【整理番号】 2931010158

【提出日】 平成12年 3月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技

研株式会社内

【氏名】 福山 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技

研株式会社内

【氏名】 鈴木 睦美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技

研株式会社内

【氏名】 工藤 祐治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技

研株式会社内

【氏名】 堀 義和

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

## 【書類名】. 明細書

【発明の名称】、有機電界発光素子

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、前記一対の電極の間に、正孔輸送材を含む正孔輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記正孔輸送帯の中に、前記正孔輸送材のイオン化ポテンシャルの値より大きなイオン化ポテンシャルを有する有機材料を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子輸送材を含む電子輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電子輸送帯の中に、前記電子輸送材の電子親和力の値より小さな電子親和力を有する有機材料を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、正孔輸送材と電子輸送材を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、無機化合物を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】 一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、金属を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ等の各種の表示装置として広範囲に利用される発光素 子であって、特に低い駆動電圧、高輝度、安定性に優れた有機電界発光素子に関 するものである。・

[0002]

【従来の技術】

電界発光素子は、自己発光のために液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため、旧来多くの研究者によって研究されてきた。

[0003]

現在、実用レベルに達し商品化されている電界発光素子としては、無機材料の ZnSを用いた素子がある。

[0004]

しかし、このような無機の電界発光素子は発光のための駆動電圧として200 V程度必要であるため、広く使用されるには至っていない。

[0005]

これに対して、有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来、実用的なレベルからはほど遠いものであったが、アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913頁、1987年(Applied Physics Letters, Vol. 51, P. 913, 1987)で開示されているように、コダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子により、その特性が飛躍的に進歩した。

[0006]

彼らは、蒸着膜の構造が安定であって電子を輸送することのできる蛍光体と、 正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方のキャリヤーを蛍光体中に注 入して発光させることに成功した。

[0007]

これによって、有機電界発光素子の発光効率が向上し、10 V以下の電圧で10 0 0 0 c d 2 m 以上の発光が得られるようになった。

[0008]

さらに、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、65巻,3610頁 ,1989年(J.Appl.Phys.,Vol.65,P.3610,1 989)で開示されているように、1989年には同じくコダック社のC.W . Tangらによりゲストホストシステムによる発光帯が提案され、素子の発光 効率の向上および多様な発光材料の使用が可能となった。

[0009]

その後、多くの研究者により活発な研究開発がなされ、有機電界発光素子に用いられる発光材料や電荷輸送材料の開発、及び素子構造の改良がなされて来た。 その結果、現在では低輝度で1万時間程度の輝度半減時間を有する素子も発表されるようになった。

[0010]

しかしながら、ディスプレイ等の電子デバイスとして有機電界発光素子を用いるには駆動寿命が未だ不充分であり、寿命を大幅に向上させることが実用化において大きな課題となっている。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、発光効率が高く、駆動寿命が大幅に改善された有機電界発光素子を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明は、正孔輸送帯の中に、正孔輸送帯に用いる材料のイオン化ポテンシャルの値より大きなイオン化ポテンシャルを有する有機材料からなる電荷輸送干渉帯を設けた有機電界発光素子である。または、電子輸送帯の中に、電子輸送帯に用いる材料の電子親和力の値より小さな電子親和力を有する有機材料からなる電荷輸送干渉帯を設けた有機電界発光素子である。または、電荷輸送帯の中に、正孔輸送材料と電子輸送材料からなる電荷輸送干渉帯、または無機化合物からなる電荷輸送干渉帯、または金属からなる電荷輸送干渉帯を設けた有機電界発光素子である。

[0013]

このような構成によれば、発光効率が高く、駆動寿命が大幅に改善された有機 電界発光素子が提供される。

[0014]

## 【発明の実施の形態】

請求項」記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、正孔輸送材を含む正孔輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記正孔輸送帯の中に、前記正孔輸送材のイオン化ポテンシャルの値より大きなイオン化ポテンシャルを有する有機材料を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子である。

#### [0015]

このような電荷輸送干渉帯を正孔輸送帯の中に設けることにより、正孔の輸送 を制御することができる。このため、発光帯に注入される電子と正孔のバランス を一定に保つことができ、発光の安定性を大幅に改善することが可能となる。イ オン化ポテンシャルの測定は紫外線光電子分析装置などの通常の手法で求めたも ので良い。

## [0016]

なお、電荷輸送干渉帯に用いる有機材料が、正孔輸送性の小さな場合や、薄膜性の悪い場合は、電荷輸送干渉帯域の膜厚を薄くすることで発光特性の優れた素子を作製することができる。具体的には、膜厚を5nm以下にすると良く、特に1nm以下にすると非常に良い。また、正孔輸送材料としては有機電界発光素子で通常用いられるものであればよく、特には芳香族アミン化合物が有用である。

#### [0017]

請求項2記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子輸送材を含む電子輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電子輸送帯の中に、前記電子輸送材の電子親和力の値より小さな電子親和力を有する有機材料を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴とする有機電界発光素子である。

## [0018]

このような電荷輸送干渉帯を電子輸送帯の中に設けることにより、電子の輸送 を制御することができる。このため、発光帯に注入される電子と正孔のバランス を一定に保つことができ、発光の安定性を大幅に改善することが可能となる。電 子親和力の値はイオン化ポテンシャルの値から、エネルギーギャップの値を差し 引いて求めることができる。イオン化ポテンシャルの測定は紫外線光電子分析装置などで、エネルギーギャップの測定は分光光度計などの通常の手法で求めたもので良い。

#### [0019]

なお、電荷輸送干渉帯に用いる有機材料が、電子輸送性の小さな場合や、薄膜性の悪い場合は、電荷輸送干渉帯域の膜厚を薄くすることで発光特性の優れた素子を作製することができる。具体的には、膜厚を5nm以下にすると良く、特に1nm以下にすると非常に良い。また、電子輸送材料としては有機電界発光素子で通常用いられるものであればよく、特には金属錯体化合物が有用である。

#### [0020]

請求項3記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正 孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、正孔輸送材と電子輸送材を含む電荷輸送干渉帯を 有することを特徴とする有機電界発光素子である。

### [0021]

このような電荷輸送干渉帯を電荷輸送帯の中に設けることにより、電子または 正孔の輸送を制御することができる。このため、発光帯に注入される電子と正孔 のバランスを一定に保つことができ、発光の安定性を大幅に改善することが可能 となる。

### [0022]

なお、正孔輸送材料または電子輸送材料としては有機電界発光素子で通常用いられるものであればよく、正孔輸送材料としては芳香族アミン化合物が、電子輸送材料としては金属錯体化合物が特に有用である。

#### [0023]

請求項4記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正 孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、無機化合物を含む電荷輸送干渉帯を有することを 特徴とする有機電界発光素子である。

#### [0024]

このような電荷輸送干渉帯を電荷輸送帯の中に設けることにより、電子または正孔の輸送を制御することができる。このため、発光帯に注入される電子と正孔のバランスを一定に保つことができ、発光の安定性を大幅に改善することが可能となる。ここで用いられる無機化合物としては酸化物、ハロゲン化物、窒化物、硫化物、水酸化物などが挙げられる。具体的にはSiO、 $SiO_2$ 、GeO、 $GeO_2$ 、LiF、 $Li_2O$ 、MgF、CaF などが挙げられる。

[0025]

なお、無機化合物が、電荷輸送性の小さな場合や、薄膜性の悪い場合は、その 帯域の膜厚を薄くすることで発光特性の優れた素子を作製することができる。具 体的には、膜厚を5nm以下にすると良く、特に1nm以下にすると非常に良い

[0026]

請求項5記載の発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、電子または正 孔を輸送する電荷輸送帯と発光材を含む発光帯とを有する有機電界発光素子であって、前記電荷輸送帯の中に、金属を含む電荷輸送干渉帯を有することを特徴と する有機電界発光素子である。

[0027]

このような電荷輸送干渉帯を電荷輸送帯の中に設けることにより、電子または 正孔の輸送を制御することができる。このため、発光帯に注入される電子と正孔 のバランスを一定に保つことができ、発光の安定性を大幅に改善することが可能 となる。なお、電荷輸送帯が、正孔を輸送する正孔輸送帯の場合には、そこに用 いる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルより大きな値の仕事関数を有する金属 を用いるとさらによい。

[0028]

なお、正孔輸送帯、電子輸送帯または電荷輸送帯の中に設ける電荷輸送干渉帯は電極や発光帯と接することなく設けたほうがよい。電極や発光帯と接して設けると電荷の注入特性や発光特性を低下させる可能性があり、高効率の素子を実現するのにふさわしくない。

[0029]

なお、発光帯に用いる発光材料としては、各種の蛍光性有機化合物から選べることができるものであり、特に有用な発光材料としては各種の蛍光性金属錯体化合物、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、メロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、スチリル誘導体、フラボン誘導体、キノリン誘導体、アクリジン誘導体、縮合多環化合物、トリフェニルアミン誘導体などが挙げられる。また、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレノンなどの蛍光性高分子化合物なども用いることができる。

[0030]

また、N,N'-ジメチルキナクリドン、N,N'-ジフェニルキナクリドンなどのキナクリドン誘導体や3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)などのクマリン誘導体、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-アミノスチリル)-4H-ピラン、ルブレン、ジフェニルテトラセン、ペリレンなどの各種蛍光材料を発光帯にドーパントとして添加することによりさらに高効率、高輝度、高信頼性の有機電界発光素子を作製することができる。

[0031]

また、発光帯と正孔輸送帯、電子輸送帯または電荷輸送帯が同一材料であっても良い。

[0032]

以下に、本発明を具体的な実施の形態によりに説明する。

[0033]

以下の実施の形態では、正孔輸送材として(化1)で示すN,N'-ビス[4'-(N,N'-ジフェニルアミノ)-4-ピフェニリル]-N,N'-ジフェニルベンジジン(以下TPTという)を、電子輸送性の発光材として(化2)で示すトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下A1 qという。)を用い、陽極、正孔輸送帯、発光帯、陰極の順に積層した素子の構成を代表的に示すが、本発明はこの構成に限定されるものではもちろんない。また、通常は基板上に陽極から陰極の順に積層するが、これとは逆に基板上に陰極から陽極の順に積層してもよい。

[0034]

【化·1】. . .

[0035]

【化2】

## (実施の形態1)

本発明第1の実施の形態における有機電界発光素子は、図1にその断面図を示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔を輸送する正孔輸送帯3、発光現象が起こる発光帯4、陰極5の順に蒸着して作製した構成を有する。正孔輸送帯の中に設ける電荷輸送干渉帯6としては(化3)に示す4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-アミノスチリル)-4H-ピラン(以下DCMという)を用いた。

[0036]

【化3】

以下、本実施の形態における有機発光素子の製造方法を示す。

[0037]

まず、十分に洗浄したITO電極付きのガラス基板、TPT、Alg、DCM 、アルミニウム及びリチウムを蒸着装置にセットした。

[0038]

ついで、2×10<sup>-4</sup>Paまで排気した後、0.1 nm/秒の速度でセットした TPTを蒸着し正孔輸送帯を30nm形成した。ついで、セットしたDCMを0.02nm/秒の速度で蒸着し、膜厚1nmの電荷輸送干渉帯を形成した。その後再度TPTを蒸着し正孔輸送帯を20nm形成した。次に、電子輸送性発光材のA1qを0.1nm/秒で蒸着し、膜厚50nmの発光帯を積層した。その後、アルミニウムとリチウムをそれぞれ別の蒸着源より蒸着しアルミニウムとリチウムの共蒸着層を150nm形成して陰極とした。なお、これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、膜厚は水晶振動子によってモニターした。

[0039]

そして、素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性 測定を行った。ここで、得られた素子の発光効率は、発光輝度100cd/m<sup>2</sup> の場合の値で定義した。また、駆動寿命は初期輝度を1000cd/m<sup>2</sup>として 一定電流で駆動したときに、輝度が初期の半分の500cd/m<sup>2</sup>になる間での 時間で定義した。

[0040]

同様の測定を電荷輸送干渉帯として(化4)に示すキナクリドン、(化5)に示すクマリン、(化2)に示すAlqを用いて行った。これらの結果を、電荷輸送干渉帯を設けていない素子と比較して以下の(表1)に示す。また、理研計器製の表面分析装置(AC-1)より求めたイオン化ポテンシャルの値を(表1)に示した。

[0041]

【化4】

[0042]

【化5】

[0043]

【表1】

電荷輸送干渉帯	イオン化ポテンシ ャル(e V)	発光効率 (1m/W)	駆動寿命 (時間)
DCM	5.6	3. 0	1500
キナクリドン	5. 5	2. 8	1400
クマリン	5.6	2. 9	1700
Alq	5.9	3. 1	1900
無し	_	2. 5	300

正孔輸送材TPTのイオン化ポテンシャル:5.4eV

(表1)より、本実施の形態の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が優れていることが確認された。

[0044]

(実施の形態2)

本発明第2の実施の形態における有機電界発光素子は、電荷輸送干渉帯として 正孔輸送材のTPTと電子輸送材のAl q の混合層を設けた以外は、実施の形態 1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。なお、混合層はそ れぞれの材料が1:1になるように共蒸着法により成膜し、その膜厚は5 n m とした。

[0045]

その結果、発光効率は2.81m/W、駆動寿命は1700時間となり、本実施の形態の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が優れていることが確認された。

[0046]

(実施の形態3)

本発明第3の実施の形態における有機電界発光素子は、電荷輸送干渉帯として酸化ゲルマニウムを膜厚1 n m設けた以外は、実施の形態1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

[0047]

その結果、発光効率は2.61m/W、駆動寿命は1400時間となり、本実施の形態の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が優れていることが確認された。

[0048]

(実施の形態4)

本発明第4の実施の形態における有機電界発光素子は、電荷輸送干渉帯として 銀を膜厚1nm設けた以外は、実施の形態1と同様に有機電界発光素子を作製し 、その特性を評価した。

[0049]

その結果、発光効率は2.31m/W、駆動寿命は1200時間となり、本実施の形態の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が優れていることが確認された。

[0050]

(実施の形態5)

本発明第5の実施の形態における有機電界発光素子は、図2にその断面図を示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成した ものの上に、正孔を輸送する正孔輸送帯3、発光現象が起こる発光帯4、電子を 輸送する電子輸送帯7、陰極5の順に蒸着して作製した構成を有する。電子輸送 帯の中に設ける電荷輸送干渉帯6としてはTPTを用いた。発光材としては(化 6)で示すDPVBiを電子輸送材としてはAlgを用いた。

[0051]

【化6】

以下、本実施の形態における有機発光素子の製造方法を示す。

[0052]

まず、十分に洗浄したITO電極付きのガラス基板、TPT、DPVBi、A 1g、アルミニウム及びリチウムを蒸着装置にセットした。

[0053]

ついで、2×10<sup>-4</sup>Paまで排気した後、0.1nm/秒の速度でセットした TPTを蒸着し正孔輸送帯を50nm形成した。次に、発光材のDPVBiを0.1nm/秒で蒸着し、膜厚25nmの発光帯を積層した。その後、電子輸送材のA1qを0.1nm/秒で蒸着し、膜厚12.5nmの電子輸送帯を積層した。その後、電荷輸送干渉帯としてTPTを0.02nm/秒の速度で蒸着し、膜厚を1nmとした。さらに、再度、電子輸送材のA1qを0.1nm/秒で蒸着し、膜厚12.5nmの電子輸送帯を積層した。ついで、アルミニウムとリチウムをそれぞれ別の蒸着源より蒸着しアルミニウムとリチウムの共蒸着層を150nm形成して陰極とした。なお、これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、膜厚は水晶振動子によってモニターした。

[0054]

そして、素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性 測定を行った。ここで、得られた素子の発光効率は、発光輝度 $100cd/m^2$ の場合の値で定義した。また、駆動寿命は初期輝度を $1000cd/m^2$ として 一定電流で駆動したときに、輝度が初期の半分の $500cd/m^2$ になる間での時間で定義した。

[0055]

その結果を、電荷輸送干渉帯を設けていない素子と比較して以下の(表2)に示す。また、理研計器製の表面分析装置(AC-1)より求めたイオン化ポテンシャルの値から、分光光度計で測定した吸収端の値を差し引いて求めた電子親和力の値を(表2)示す。

[0056]

### 【表2】

電荷輸送干渉帯	電子親和力 (e V)	発光効率 (1 m/W)	駆動寿命 (時間)
TPT	2. 4	2. 8	1000
無し	_	2. 5	300

電子輸送材A1 q の電子親和力: 3. 2 e V

(表2)より本実施の形態の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が優れていることが確認された。

[0057]

なお、本実施の形態では、電荷輸送干渉帯6としてTPTを用いたが、正孔輸送材と電子輸送材との混合層(例えばTPTとA1 qとの混合層)を用いても良好な結果が得られた。さらに、酸化物、ハロゲン化物、窒化物、硫化物、水酸化物などの無機化合物や、金属を用いても良好な結果が得られた。

[0058]

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、発光効率が高く駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子が得られるという有利な効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明第1の実施の形態における有機電界発光素子の構成を示す断面図

【図2】

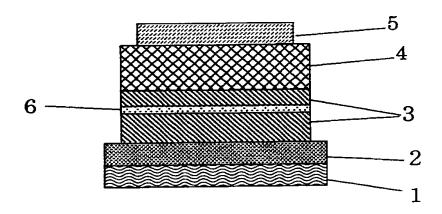
## 特2000-073836

本発明第5の実施の形態における有機電界発光素子の構成を示す断面図 【符号の説明】

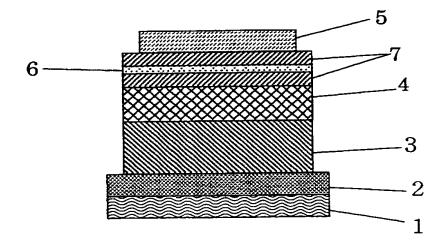
- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送帯
- 4 発光帯
- 5 陰極
- 6 電荷輸送干渉帯
- 7 電子輸送帯

## 【書類名】・'・・図面

【図1】



## 【図2】



## 【書類名】,要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高く駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子 を提供することを目的とする。

【解決手段】 正孔輸送帯3の中に、正孔輸送帯に用いる材料のイオン化ポテンシャルの値より大きなイオン化ポテンシャルを有する有機材料からなる電荷輸送干渉帯6を設けた構成とすることにより、発光効率が高く、駆動寿命が大幅に改善された有機電界発光素子を得ることができる。

【選択図】 図1

4

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社